

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭57-59969

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 D 11:16  
11:00

識別記号

庁内整理番号  
6609-4J  
6609-4J

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 水性インキ

⑯ 発明者 岩田和夫

草加市吉町4-1-8 べんてる

株式会社草加工場内

⑰ 特 願 昭55-135557

⑱ 出 願 昭55(1980)9月29日

⑲ 出 願 人 べんてる株式会社

⑳ 発 明 者 篠塚正一

東京都中央区日本橋小網町7番

草加市吉町4-1-8 べんてる

2号

株式会社草加工場内

明 細 書

1. 発明の名称

水性インキ

2. 特許請求の範囲

酸性染料の  $\text{SO}_3\text{Na}$  基及び／又は  $\text{COONa}$  基とアミノカルボン酸のアミノ基とを反応させることによって得られる酸アミド誘導体のアルカリ金属塩である着色材と、水溶性有機溶剤と、水とから少なくともなる水性インキ。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水性インキに関し、更に詳しくは酸性染料を使用した水性インキの耐水性を向上せしめた水性インキに関する。

従来、酸性染料を使用した水性インキは、染料の溶解性がよく、鮮明な墨跡が得られるところから広く用いられているが、墨跡の耐水性がいという問題点を有していた。

そこで、本発明の目的は、酸性染料使用のイ

ンキの利点を極力維持しつつ、耐水性を向上した水性インキを提供することであり、その耐水性向上を主に酸性染料の改質よりアプローチしたものである。

即ち、本発明は、酸性染料の  $\text{SO}_3\text{Na}$  基及び／又は  $\text{COONa}$  基とアミノカルボン酸のアミノ基とを反応させることによって得られる酸アミド誘導体のアルカリ金属塩である着色材と、水溶性有機溶剤と、水とから少なくともなる水性インキを製法とするものである。

本発明の水性インキが同故、耐水性に優れているかは定かではないが、酸アミド誘導体のアルカリ金属塩は、酸アミド誘導体が有する分子内のスルホン酸アミド結合及び／又はカルボン酸アミド結合が、紙表面の強性基などと親和力を有するため耐水性が向上するものと考えられる。又、酸アミド誘導体のアルカリ金属塩は、水では難溶であるが、水溶性有機溶剤を添加し、又は水との混合物に溶解であるためインキ化が

が施さるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の着色料は、着色料の色調等となるもので、一例を挙げると、C.I.アシッドイエロー1、同17、同23、同25、同29、同36、同39、同40、同42、同44、同45、C.I.アシッドオレンジ7、同8、同10、同19、同20、同24、同28、同41、同45、同51、同56、C.I.アシッドレッド1、同6、同8、同13、同14、同18、同26、同27、同32、同35、同37、同42、同51、同80、同82、同83、同85、同97、同98、同99、同92、同94、同106、同111、同114、同115、C.I.アシッドバイオレット7、同41、同43、同51、C.I.アシッドブルー1、同7、同9、同15、同22、同23、同25、同27、同29、同40、同41、同43、同45、同62、同78、同80、同92、同93、同

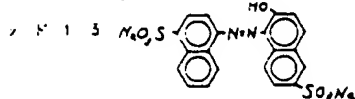
- 3 -

香族アミノ酸などが挙げられる。

環アミド誘導体は、上記した酸性染料の $\text{SO}_3\text{Na}$ 基及び/又は $\text{COONa}$ 基に五塩化リン、オキシ塩化リン、塩化チオニルなどの塩素化剤を作用させて、 $\text{SO}_2\text{O}$ 基及び/又は $\text{COO}$ 基とし、次に通常環アミド合成法として用いられているSchotten-Baumann法などによってアミノカルボン酸のアミノ基と反応させて得ることができる。

この環アミド誘導体の $-\text{COO}(\text{H})$ 基を無炭酸よりリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩とし本発明の着色料として使用する。その使用量は、イオン交換に對して5~20重量%が好ましい。

本発明の着色料の具体的な合成法の一例として、 $\text{SO}_3\text{Na}$ 基を二つ有するC.I.アシッドレ



ド13  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  とパリン  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  との反応でつ

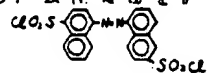
く、同17、同153、C.I.アシッドグリーン3、同9、同16、同17、同20、同25、同27、同36、同41、同44、C.I.アシッドブラック2、同4、同15、同14、同27、C.I.アシッドブラック1、同7、同24、同26、同31などがあり、又、シキ酸類などを減量処理して得られた水性染料なども使用可能である。

着色染料と反応させるアミノカルボン酸の具体例としては、パリン、アラニンなどのモノアミノモノカルボン酸や、セリンなどのオキシアミノ酸や、システインなどのイオウを含むアミノ酸や、アスパラギン酸などのモノアミノジカルボン酸や、リジンなどのジアミノモノカルボン酸などの脂肪族αアミノ酸や、α-アミノ酸類などの脂肪族アミノ酸や、フェニルアラニンなどの芳香族類を有するアミノ酸や、ヒステジン、プロリンなどの複素環を有するアミノ酸や、アントラニル酸、β-アミノ安息香酸などの芳

- 4 -

て述べると、500ccの4つ口フラスコに、玉入り冷却管、温度計、撹拌ロータ及び電熱線を取り付け、C.I.アシッドレッド13を50.2g (0.1mole)とN,N-ジメチルホルムアミド100ccを加え、撹拌しながら塩化チオニル26.2g (0.22mole)を徐々に添加する。この間発熱が起るため、液温が10℃前後になるように冷却する。

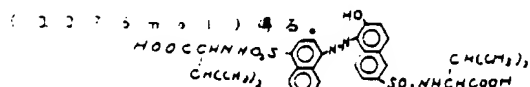
撹拌終了後発熱が止まったら、冷却を中止し、100℃2時間加熱反応させ、次いで20℃前後に冷却し、この冷却した溶液と水500g、水200ccの混合物に徐々に加え、沈降物(C.I.アシッドレッド13のスルホン塩クロライド)を生成し、該沈降物を濾別、水洗し乾燥する。



得られた結晶性沈降物を氷水で分散し、この分散液に濃硫酸ソーダでpH8~9に調整したパリン25.8g (0.22mole)の50cc水溶液を徐々に加え、その後20℃前後に冷却させ、pH

- 6 -

を1〜2に過剰させるための水酸化ナトリウムの水溶液を反応液に加しながら1時間おくりて反応させる。次いで徐々に50℃まで昇温し、反応液のpHが下がらなくなった時点で反応を停止し、塩酸を加え、生成した沈降物をろ別、水洗し、真空乾燥しC.I.アシッドレッド13とバリノとの鹽アミド誘導体を5129



この鹽アミド誘導体のCOOH基を常圧よりアルカリ金属塩として本発明の着色料を得る。

本発明の水溶性インキは、上記の着色料に水溶性有機溶剤と、水とを少なくとも加えインキ化することによって得られる。

水溶性有機溶剤としては、水と相溶性のあるものならよく、具体例を挙げると、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3ブチレングリコール、テオジグリコール、エチレ

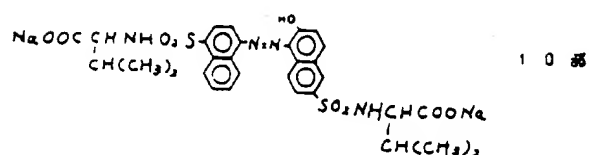
ングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセチン、グリセリンなどあり、これらを単独もしくは混合して使用可能であり、その使用量はインキ全量に対して5〜50重量%が好ましい。

水は主溶剤として使用するが、その使用量はインキ全量に対して50〜95重量%が好ましい。

その他必要に応じて、界面活性剤、防腐剤などを適宜使用することも可能である。

以下、本発明の実施例に従い詳細に説明するが、実施例中「部」とあるのは「重量部」を示す。

#### 実施例 1



(C.I.アシッドレッド 13と バリノとを反応させ、鹽アミド誘導体の

メタ塩としたもの…着色料)

エチレングリコール 20部

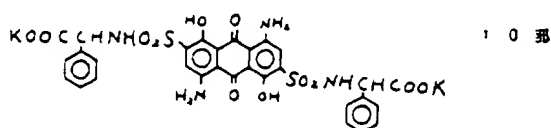
水 70部

上記各成分を過分攪拌し、赤色の水溶性インキを得た。

#### 比較例 1

実施例 1 の着色料の代わりにC.I.アシッドレッド 13を使用した他は実施例 1 と同様にして赤色の水溶性インキを得た。

#### 実施例 2



(C.I.アシッドブルー 45と ~~フェニルアラニン~~と

を反応させ、鹽アミド誘導体のK塩としたもの…着色料)

エチレングリコールモノメチルエーテル

10部

エチレングリコール 20部

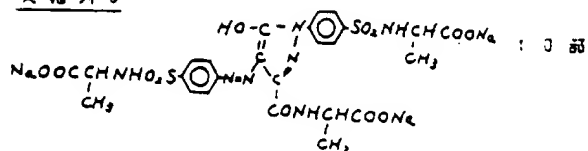
水 60部

上記各成分を50℃に加熱しながら混合攪拌して青色の水溶性インキを得た。

#### 比較例 2

実施例 2 の着色料の代わりにC.I.アシッドブルー 45を使用した他は実施例 2 と同様にして青色の水溶性インキを得た。

#### 実施例 3



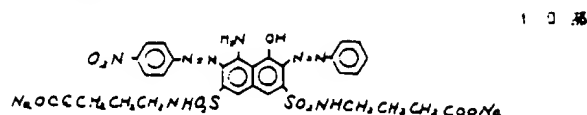
(C.I.アシッドイエロー 23と ~~フェニルアラニン~~とを反応させ、鹽アミド誘

基本のNa塩としたもの…着色剤)  
 エチレングリコールモノエチルエーテル 10部  
 エチレングリコール 20部  
 水 50部  
 上記各成分を混合攪拌して、色の水性インキを得た。

## 比較例3

実施例3中の着色剤の代わりにC.I.アシッドイエロー33を使用した他は黄色の水性インキを得た。

## 実施例4



(C.I.アシッドブラック1とp-アミノ  
 ノルボルネンとを反応させ、酸アミド誘導  
 体のNa塩としたもの…着色剤)

プロピレングリコール 5部

- 11 -

水 70部  
 上記各成分を50℃に加熱しながら攪拌混合し、赤色の水性インキを得た。

## 比較例5

実施例5中の着色剤の代わりにC.I.アシッドレッド87を使用した他は実施例5と同様にして赤色の水性インキを得た。

得られた実施例1～5、比較例1～5のインキを市販のサインペンに充填し、このサインペンを使用してJIS P 5201の筆記用紙Aに筆記し、5分後に筆記用紙を1時間水に浸漬したところ実施例1～5のインキによる筆記が顕明に現れていたのに対し、比較例1～5のインキによる筆記は、筆記が現出し判読が不能であった。

又、実施例1～5のインキの溶解性をみる為、実施例1～5を充填したサインペンをキャップをしたまま上向きにして-5℃の低温室に1週間放置した後、紙に筆記したところ鮮明な筆記

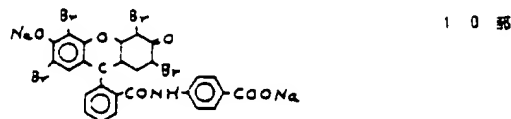
- 13 -

エチレングリコール 15部  
 水 539部  
 ノイゲンP(第一工業製薬有限、非特許性) 11部  
 安息香酸ナトリウム(特許性) 10部  
 上記各成分を混合攪拌して黒色の水性インキを得た。

## 比較例4

実施例4中の着色剤のC.I.アシッドブラック1を使用した他は、実施例4と同様にして黒色の水性インキを得た。

## 実施例5



(C.I.アシッドレッド87とp-アミ  
 ノ安息香酸とを反応させ、酸アミド  
 誘導体のNa塩としたもの…着色剤)

エチレングリコール 20部

- 12 -

が得られた。

以上のように本発明の水性インキは耐水性に優れ、溶解性も良好なインキであり、筆記具用、スタンプ用、ジェット印刷用、印刷用、記録計用インキとして好適なものである。

特許出願人 ベンテック株式会社

- 14 -

昭和56年10月7日

年, 1982 年 11 月 3 日

### 1. 事件の表示

招 05 年 特許願第 155557 号

## 2. 聖明の名跡

★ 生 イ ノ 中

## 3. 補正する者

持許出頭人

郵便番号 103

住 所 東京都中央区日本橋小網町 7 番 2 号

(551) 名 称 八 丁 田 株 式 会 社

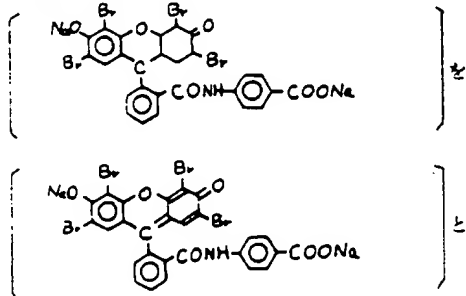
代表取締役 堀江 幸夫

#### 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

3) 明細書第11頁上から9行目の「使用した他は黄色の水性インキ」を「使用した他は実施例3と同様にして黄色の水性インキ」と補正する。

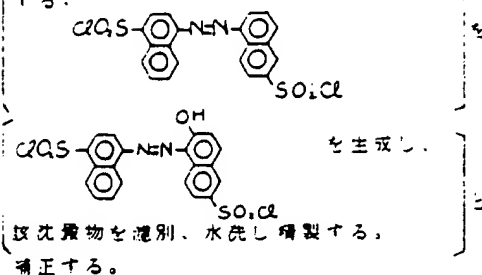
(4) 明細書第 12 頁上から 12 行目の



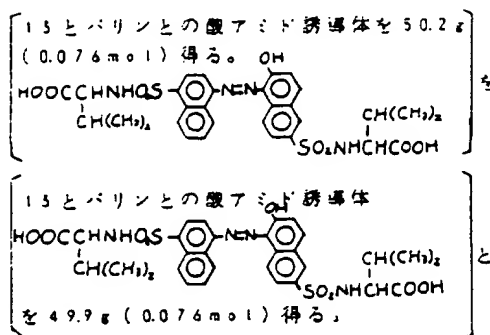
修正する。

1. 現金書留、印上から14行目～15行目の

を生成し、該沈降物を選別、水洗し精製する。



(2) 租船書第 7 頁上から 7 行目～9 行目の



補正する。